

Karakterisasi Struktur Pori dan Morfologi ZSM-2 Mesopori yang Disintesis dengan Variasi Waktu Aging

Pore Structure and Morphology Characterizations of Mesoporous ZSM-5 Synthesized at Various Aging Time

Djoko Hartanto, Tri Esti Purbaningtias, Hamzah Fansuri, Didik Prasetyoko
*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember*

ABSTRACT

Mesoporous ZSM-5 has been successfully synthesized at various aging time of 6, 12 and 24 h. Mesoporous ZSM-5 was synthesized using cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) as a template. Synthesis was carried out hydrothermally with aging and crystallization temperature at 60°C and 150°C. XRD patterns of the resulted material showed diffraction lines at $2\theta = 23^\circ$ and at small angle ($2\theta < 5^\circ$) which is characteristic of the structure of ZSM-5 and the existing of the mesoporous material. It was found that crystallinity of the sample increased at longer aging time. The result of nitrogen gas sorption analysis showed that all samples have pore size about 3,8 nm. The porosity of ZSM-5 decreased with shorter of aging time. ZSM-5 synthesized at 6 h aging time has the highest porosity of 72.57%. Aging time also affected the particle size, the longer the aging time, the smaller the particle size. The particle size was ranging 1.25 – 1.0 μm .

Keywords: Pore structure, morphology, mesoporous ZSM-5, aging time

PENDAHULUAN

Zeolit-aluminosilikat, yang banyak diketahui sebagai materi mikropori, adalah kristal berpori kecil yang secara ekstensif digunakan sebagai katalis pada proses refining minyak, industri petrokimia, dan sintesis bahan kimia, sebagai adsorben dan penukar ion dalam pemisahan industri atau pemurnian fluida dan juga dianggap menjanjikan berfungsi sebagai bahan untuk banyak aplikasi dalam sensor, alat elektronik, dan materi lain yang penting (Cundy *et al.* 2003, Jacobs *et al.* 1991). Zeolit memiliki kinerja terbaik karena saluran yang baik dan kisaran rongga 3-15 Å. Jaringan mikropori yang seragam pada dimensi molekul dapat menampung molekul secara selektif, bentuk zeolit dan efek selektivitas saringan molekular memainkan peran penting dalam aplikasi katalis. Bagaimanapun juga, ukuran pori yang kecil dari material mikropori menyebabkan difusi reaktan menuju produk berlangsung lambat dalam kristal zeolit sehingga aplikasinya menjadi kurang praktis.

Keterbatasan ukuran pori pada zeolit telah diatasi dengan melakukan beberapa strategi. Satu di antaranya adalah mensintesis zeolit dengan kristal nano berukuran 0.5-50 nm, dengan demikian difusi pada zeolit dapat

dipersingkat (Cundy *et al.* 2005, Wang *et al.* 2003). Namun, menurut penelitian Kresge *et al.* (1992), koloid pada zeolit berukuran nano membuat proses sintesis sulit ditangani. Selain itu, sintesis zeolit ukuran nano biasanya banyak menggunakan templat organik dalam jumlah yang banyak. Kendala ini mengakibatkan biaya yang mahal dalam sintesis zeolit nano. Keberhasilan dalam sintesis materi mesopori dengan membuat pori dan saluran berukuran 2-50 nm mungkin dapat digunakan sebagai metode lain untuk penyelesaian masalah tersebut. Akan tetapi, materi mesopori memiliki kelemahan intrinsik dalam hal keasaman dan stabilitas sintesis, yang akan membatasi aplikasinya.

Keterbatasan ini dapat diatasi dengan mengkombinasikan mesoporositas dari aluminosilikat mesopori dengan keasaman dan stabilitas hidrotermal yang tinggi dari zeolit mikropori (Perez *et al.* 2005). Usaha yang dapat dilakukan adalah sintesis aluminosilikat mesopori dari gel yang di-aging dan dengan menambahkan surfaktan sebagai agen pengarah struktur meso (Huang *et al.* 2000, Liu *et al.* 2000, Liu *et al.* 2001).

Goncalves *et al.* (2008) telah melakukan sintesis ZSM-5 dengan aging gel selama 18-72 jam pada suhu antara 30°C dan 90°C dengan

penambahan surfaktan kation setiltrimetilamonium bromida (CTABr). ZSM-5 yang terbentuk disebut *seeding gels*, kemudian dilakukan kristalisasi pada 120°C - 150°C. Gel yang di-*aging* pada 60°C menghasilkan ZSM-5 yang mempunyai ukuran mesopori yang seragam dengan diameter sekitar 2,5 nm. Analisa dengan SEM menunjukkan hasil yang hampir sama meskipun semua sampel tersebut menunjukkan kristalinitas yang berbeda, dimana beberapa sampel serupa dengan material mesopori lainnya yaitu jenis MCM-41. Simetri jaringan mesopori menurun sejalan dengan meningkatnya kristalinitas ZSM-5 dari sampel yang mengindikasikan adanya dislokasi jaringan surfaktan selama terjadi transformasi dari partikel MCM-41 menjadi ZSM-5. Kristalinitas ZSM-5 yang disintesis dipengaruhi oleh temperatur kristalisasi, waktu *aging*, dan perbandingan Si/ Al dari gel.

Waktu *aging* gel berhubungan dengan pembentukan kristal ZSM-5 selama kristalisasi *seeding gel* dengan penambahan CTA⁺. Meskipun sampel di-*aging* selama 72 jam memiliki kristalinitas yang lebih tinggi daripada sampel yang di-*aging* selama 24 jam, tetapi lebih rendah daripada sampel yang disiapkan dari gel yang di-*aging* selama 48 jam. Hal ini disebabkan selama proses *aging* terjadi pembentukan prekursor ZSM-5 primer. Waktu *aging* yang meningkat mengakibatkan prekursor ZSM-5 yang terbentuk semakin banyak dan jumlah agregat yang berubah menjadi partikel lebih besar meningkat, dimana partikel tersebut tidak dapat bergabung ke dalam dinding pori MCM-41 (Goncalves *et al.* 2008). Pada penelitian ini dilakukan kajian untuk mengetahui pengaruh variasi waktu *aging* 24, 12, dan 6 jam pada sintesis ZSM-5 mesopori yang belum dikaji oleh peneliti sebelumnya.

METODE

Sintesis ZSM-5 mesopori

Goncalves *et al.* (2008) telah berhasil mensintesis ZSM-5 mesopori menggunakan metode kristalisasi hidrotermal. Templat yang digunakan pada sintesis tersebut adalah TPAOH dan CTABr. Sampel ZSM-5 mesopori yang paling baik dihasilkan pada rasio SiO₂/Al₂O₃ sebesar 20, *aging* selama 24 jam dengan suhu 60°C, dan kristalisasi selama 48 jam dengan suhu 150°C.

Sintesis ZSM-5 mesopori pada penelitian ini mengacu pada penelitian Goncalves *et al.* (2008) dengan menggunakan sumber Si dan Al yang berbeda. Natrium aluminat (NaAlO₂) ditimbang

sebanyak 1,34 gram kemudian dilarutkan dalam larutan TPAOH yang terdiri dari 12,5 mL TPAOH dan 62,5 mL akuades. Ke dalam larutan yang terbentuk ditambahkan 28,2 mL TEOS. Selanjutnya campuran distirer selama 15 menit dan di-*aging* pada suhu 60°C selama 24 jam. Setelah gel terbentuk, ditambahkan CTABr sebanyak 11,95 gram dan distirer sampai tercampur sempurna. Selanjutnya campuran dikristalisasi selama 48 jam pada suhu 150°C.

Padatan yang terbentuk dipisahkan dengan filtrasi kemudian dicuci dengan akuades. Padatan tersebut dikeringkan pada 60°C selama 24 jam. Kemudian dikeringkan kembali pada 110°C selama 24 jam. Padatan hasil kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C selama 10 jam. ZSM-5 mesopori yang terbentuk disebut sebagai sampel A-24. Langkah-langkah tersebut diulangi dengan waktu *aging* yang berbeda. Waktu *aging* 12 jam untuk mendapatkan sampel A-12 dan 6 jam untuk sampel A-6.

Karakterisasi

Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (*X-Ray Diffraction* Phillips Expert) menggunakan radiasi CuK α pada panjang gelombang $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, voltase 40 kV, dan arus 30 mA dengan rentang sudut $2\theta = 1,5-40^\circ$. Selanjutnya, padatan yang dihasilkan dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah (SHIMADZU) untuk mengetahui ikatan yang terbentuk pada bilangan gelombang 1400 cm⁻¹ sampai 400 cm⁻¹.

Isoterm sorption gas nitrogen diamati dengan menggunakan instrumen Quantachrome Corporation (Nova-1200). Hal yang perlu dilakukan sebelum analisis ini adalah sampel (masing-masing sebanyak 0.05 gram) divakum selama 2 jam pada 150°C. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan persamaan BET sedangkan distribusi ukuran pori (*pore size distribution/ PSD*) dan mesopori dianalisis dari jalur desorpsi. Padatan yang dihasilkan dikarakterisasi dengan SEM (JEOL 6360 LA) untuk mengetahui morfologi permukaan sampel padat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis katalis ZSM-5 mesopori

Katalis ZSM-5 mesopori disintesis secara hidrotermal sesuai dengan metode Goncalves *et al.* (2008). Bahan-bahan utama yang digunakan antara lain natrium aluminat sebagai sumber alumina yang memiliki kereaktifan tinggi, sehingga lebih mudah untuk digunakan dalam sintesis ZSM-5 (Ismail *et al.* 2006), tetraetilortosilikat (TEOS) sebagai sumber silika, tetrapropilamoniumhidroksida (TPAOH) sebagai templat pertama agar terbentuk struktur MFI dengan ukuran partikel kecil, yaitu memiliki diameter 0,3 μm (Wang *et al.* 2002).

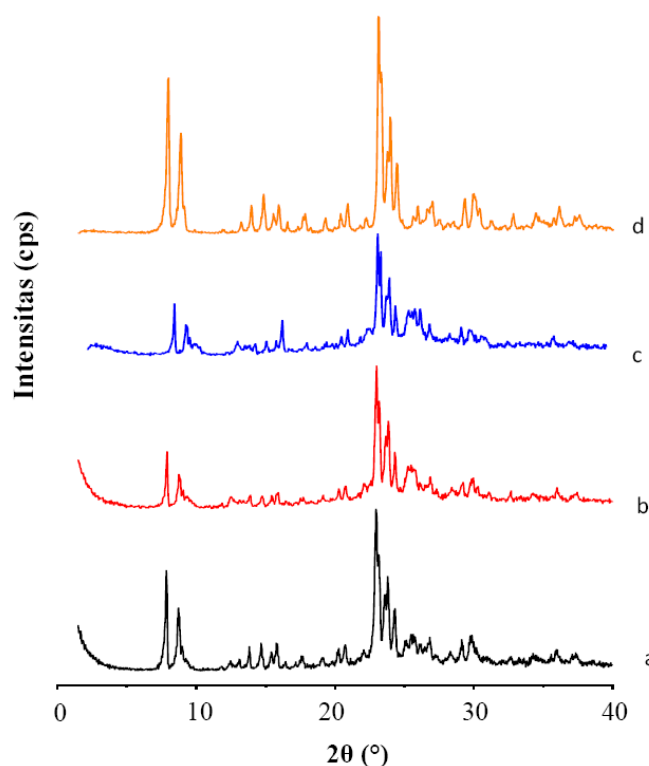
Templat kedua digunakan setiltrimetilamonium bromida (CTABr) sebagai bahan pengarah mesostruktur dan untuk mengasalkan sampel yang memiliki stabilitas asam dan hidrotermal yang baik (Goncalves *et al.* 2008).

Awal sintesis dilakukan percampuran natrium aluminat dengan larutan TPAOH, disertai pengadukan. Sintesis dilanjutkan dengan penambahan TEOS tetes demi tetes, kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf pada suhu 60°C selama 24 jam untuk terjadinya proses *aging*. Proses *aging* akan mengarahkan pemutusan dan represipitasi dari monomer silika menjadi struktur gel yang lebih kuat dengan pori yang diinginkan (Smitha *et al.* 2006). Gel yang dihasilkan ditambahkan CTABr sebagai pengarah struktur meso, kemudian dimasukkan kembali ke dalam autoklaf pada suhu 150°C selama 48 jam untuk proses kristalisasi hidrotermal. Selama proses kristalisasi hidrotermal, jaringan Si-O-Al amorf mengandung air dan membentuk struktur ZSM-5. Setelah itu padatan disaring dan dicuci dengan akuades sehingga didapat padatan berwarna putih. Padatan putih

yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam, kemudian pada suhu 110°C selama 24 jam untuk menghilangkan kandungan air. Padatan putih yang dihasilkan kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C selama 10 jam untuk menghilangkan templat-templat organik dan untuk pembentukan struktur ZSM-5 mesopori. Selanjutnya, ZSM-5 yang telah terbentuk dikarakterisasi dengan difraksi sinar X (XRD), spektroskopi inframerah, adsorpsi-desorpsi nitrogen dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

Karakterisasi padatan

Teknik XRD digunakan untuk identifikasi fase kristal dan kekristalan sampel ZSM-5 mesopori. Difraktogram yang dihasilkan ini dibandingkan antara variasi waktu *aging* 24, 12 dan 6 jam. Pola difraksi sinar-X ditunjukkan pada Gambar 1. Semua sampel memiliki intensitas puncak yang cukup tinggi di $2\theta = 7.8^\circ$; 8.7° ; 8.8° ; 9.0° ; 22.9° ; 23.2° . Puncak-puncak ini sesuai dengan puncak-puncak ZSM-5 yang berstruktur MFI (Treacy *et al.* 2001).



Gambar 1. Difraksi sinar X ZSM-5 dengan variasi waktu *aging* 24 (a), 12 (b), dan 6 (c) jam, serta ZSM-5 mikropori (TEOS-TPABr) (d).

Tabel 1. Hubungan kristalinitas dan waktu *aging*.

Sampel	2 θ	Intensitas (cps)	Kristalinitas (%)
TEOS-TPABr	23,14	1399 (I ₀)	100
A-24 jam	22,99	905	65
A-12 jam	22,98	798	57
A-6 jam	23,04	682	49

Hal ini mengindikasikan bahwa semua hasil sintesis termasuk dalam tipe struktur MFI. Struktur MFI ini didapatkan dari penggunaan TPA⁺ sebagai templat. Menurut Gontier *et al.* (1996), penggunaan TPAOH sebagai templat merupakan pengarah struktur MFI yang baik dan memberikan hasil kristal dengan ukuran partikel kecil, yaitu 0,3 μm . Selain itu, templat TPAOH dapat menghasilkan luas permukaan dan kristalinitas ZSM-5 yang lebih besar daripada TMAOH, TEAOH, dan TBAOH (Fouad *et al.* 2006). Posisi yang pasti, lebar, dan area puncak pada 23,1 dan 23,2°2 θ menunjukkan struktur ZSM-5 yang dikalsinasi (Treacy *et al.* 2001). Selain itu, dari gambar tersebut terlihat puncak pada rentang 2 θ yang kurang dari 5°. Puncak pada rentang tersebut mengindikasikan struktur ZSM-5 mesopori (Goncalves *et al.* 2008).

Pola difraksi sinar-X pada Gambar 1 menunjukkan bahwa semua sampel terdiri dari fasa MFI dengan kristalinitas tinggi dan tidak ditemukan fase kristalin yang lain. Waktu *aging* yang semakin lama menyebabkan kristalinitas sampel yang semakin tinggi. Selama proses *aging*, kekuatan dan kekakuan dari gel meningkat yang mengindikasikan meningkatnya derajat reaksi kondensasi dan ikatan silang siloksane di dalam pematangan dan represipitasi silika (Smitha *et al.* 2006). Intensitas puncak menunjukkan kristalinitas dari sampel, semakin tinggi intensitasnya maka kristalinitas sampel akan semakin tinggi.

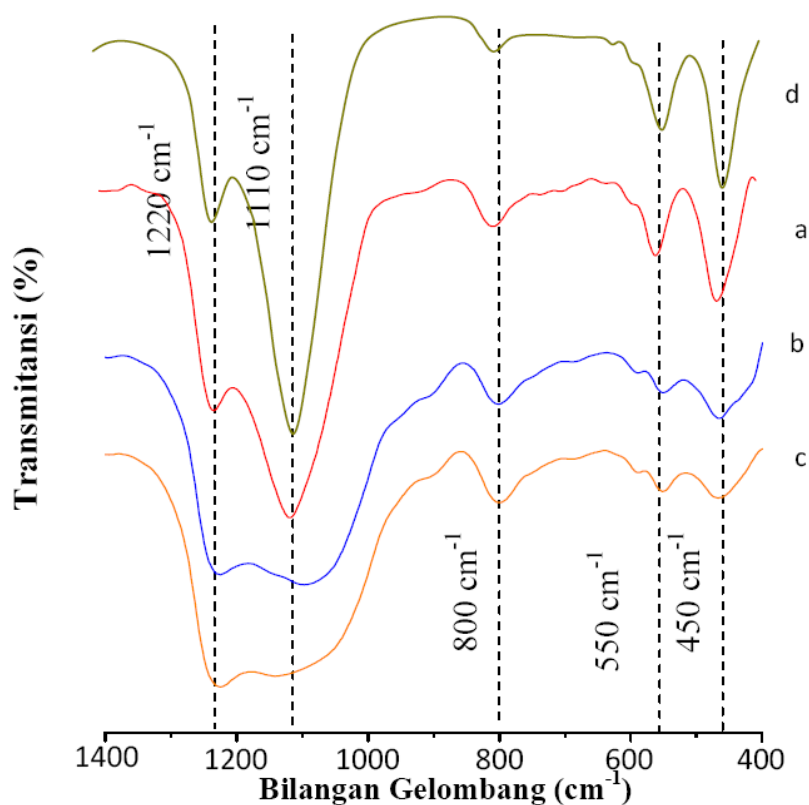
Pada Tabel 1 kristalinitas ZSM-5 yang terbentuk pada *aging* 24 jam paling tinggi bila dibandingkan dengan kristalinitas pada *aging* 12 jam dan 6 jam. Perbedaan intensitas ini diperkirakan terjadi, karena jumlah bidang kristal yang dihasilkan pada masing-masing sampel berbeda, sehingga jumlah sinar yang dipantulkan dari bidang kristal juga akan berbeda. Sampel yang mampu memantulkan sinar lebih banyak akan menghasilkan intensitas yang tinggi, sehingga kristalinitas dari ZSM-5 yang dihasilkan juga akan semakin tinggi.

Spektra Inframerah dari sampel ditunjukkan pada Gambar 2. Pada gambar tersebut terlihat bahwa semua sampel menghasilkan spektra yang sama dengan spektra ZSM-5 komersial yaitu pada bilangan gelombang sekitar 1220, 1110, 800, 550, dan 450 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa pada semua sampel tersebut terbentuk kristal ZSM-5. Pita absorpsi sekitar 1090, 790, dan 450 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan internal dalam tetrahedral SiO_4 (atau AlO_4), dimana puncak ini tidak sensitif terhadap perubahan struktur (Goncalves *et al.* 2008).

Gambar 2 menunjukkan semakin lama waktu *aging*, intensitas pita yang terbentuk relatif semakin tinggi. Hal ini menunjukkan semakin terbentuknya Si-O-Si tetrahedral. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1100 cm^{-1} merupakan pola vibrasi asimetris Si-O-Si, dan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 800 cm^{-1} merupakan mode vibrasi simetri. Sementara itu, pita absorpsi pada daerah sekitar 1226, dan 544 cm^{-1} merupakan puncak karakteristik untuk zeolit dengan struktur MFI, yang berhubungan dengan struktur pembangun sekunder zeolit MFI dan sensitif terhadap perubahan struktur (Goncalves *et al.* 2008). Pada umumnya, pita ini akan bergeser dengan perubahan rasio silikon terhadap aluminium. Oleh karena itu, puncak ini dijadikan dasar untuk mengetahui pembentukan ZSM-5. Pada pita absorpsi sekitar 544 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus pentasil yang merupakan karakteristik dari ZSM-5 (Tabel 2). Pada Gambar 2 terlihat lebar pita yang semakin berkurang dengan bertambahnya waktu *aging* pada bilangan gelombang antara 600-550 cm^{-1} . Menurut Kirschhock *et al.* (1999) lebar pita akan berkurang dengan meningkatnya kristalinitas pada bilangan gelombang antara 600-550 cm^{-1} , sehingga dapat dikatakan bahwa kristalinitas sampel akan menurun dengan berkurangnya waktu *aging*. Intensitas pada bilangan gelombang 550 cm^{-1} mengindikasikan jumlah prekursor zeolit (Goncalves *et al.* 2008).

Gambar 2 menunjukkan intensitas pada 550 cm^{-1} dari sampel menurun dengan berkurangnya waktu *aging*. Hal ini mengindikasikan bahwa jumlah prekursor zeolit pada sampel semakin berkurang. Gambar 3 dapat terlihat rasio intensitas $I_{550\text{cm}^{-1}} / I_{450\text{cm}^{-1}}$ yang semakin

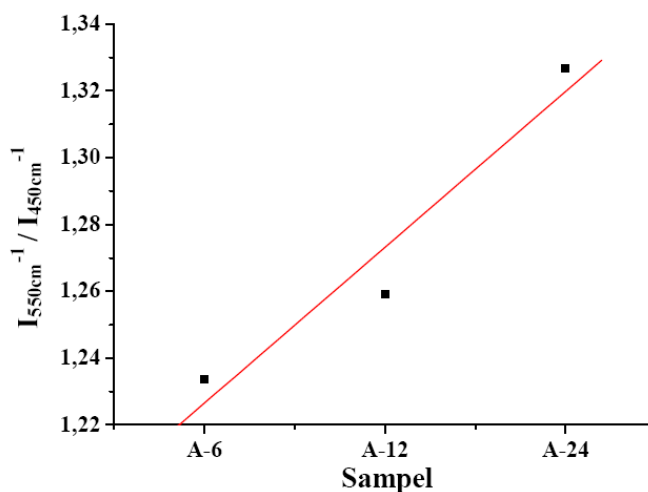
bertambah dengan meningkatnya waktu *aging*. Rasio intensitas $I_{550\text{cm}^{-1}} / I_{450\text{cm}^{-1}}$ identik dengan kristalinitas sampel (Goncalves *et al.* 2008). Semakin besar rasio intensitas $I_{550\text{cm}^{-1}} / I_{450\text{cm}^{-1}}$ maka kristalinitasnya semakin meningkat.



Gambar 2. Spektra FTIR ZSM-5 komersial mikropori (d) dan ZSM-5 mesopori dengan variasi waktu *aging* 24 (a), 12 (b), dan 6 jam (c).

Tabel 2. Bilangan gelombang dalam cm^{-1} dari spektra inframerah sampel.

Sampel	Regangan TO4			Teknik T-O	
	Asimetrik		Simetrik		
ZSM-5 A-24	1224,84	1109,11	796,	547,8	457,14
ZSM-5 A-12	1220,98	1078,24	794,70	547,8	459,07
ZSM-5 A-6	1220,98	1066,67	796,63	547,8	464,86



Gambar 3. Grafik Rasio Intensitas $I_{550\text{cm}^{-1}} / I_{450\text{cm}^{-1}}$ pada tiap sampel.

Adsorpsi – desorpsi Nitrogen

Adsorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik yang digunakan dalam metode BET untuk menentukan total luas permukaan dan struktur pori suatu padatan (Haber *et al.* 1995). Persamaan BET hanya dapat digunakan untuk adsorpsi isotherm yang mempunyai nilai P/P_0 berkisar antara 0.05 sampai 0.3 (Adamson 1990). Isotherm linier dari sistem adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Gambar 4. Gambar tersebut merupakan grafik jumlah adsorpsi nitrogen terhadap tekanan relatif P/P_0 . Pada Gambar 4 tersebut, dapat dilihat bahwa isotherm adsorpsi nitrogen semua sampel ZSM-5 menunjukkan pola yang serupa dimana terjadi kenaikan secara cepat pada tekanan relatif (P/P_0) rendah, kemudian naik perlahan pada pertengahan dan naik lagi dengan cepat pada P/P_0 mendekati satu. Kenaikan pertama terjadi karena molekul gas yang teradsorpsi berinteraksi dengan daerah yang berenergi pada permukaan padatan. Pada pengisian ini telah terbentuk lapisan tunggal, kemudian pada daerah P/P_0 yang lebih tinggi, penambahan molekul gas terjadi pada permukaan yang telah ditempati molekul gas dimana telah terbentuk lapisan tunggal. Pada penambahan ini terbentuk lapisan berlapis (multilayer) dan pada akhir pengisian, terjadi kondensasi molekul gas yang teradsorpsi, selain itu juga terlihat adanya *loop* histeresis pada daerah pertengahan. Isotherm ini merupakan isotherm tipe IV yaitu jenis adsorpsi dari padatan berpori meso, yang memiliki ukuran pori 2-50 nm (Gregg & Sing 1982).

Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histeresis (Adamson 1990). *Loop* histeresis pada tekanan relatif yang hampir sama dari 0,55 sampai 0,8, yang berarti distribusi ukuran porinya hampir identik pada kisaran 3 – 6 nm (Choi *et al.* 2008). Berdasarkan pola adsorpsi awal ini telah dapat disimpulkan secara umum bahwa katalis ZSM-5 dengan waktu *aging* 6, 12, maupun 24 jam menunjukkan profil isotherm adsorpsi tipe IV karakteristik padatan berpori meso.

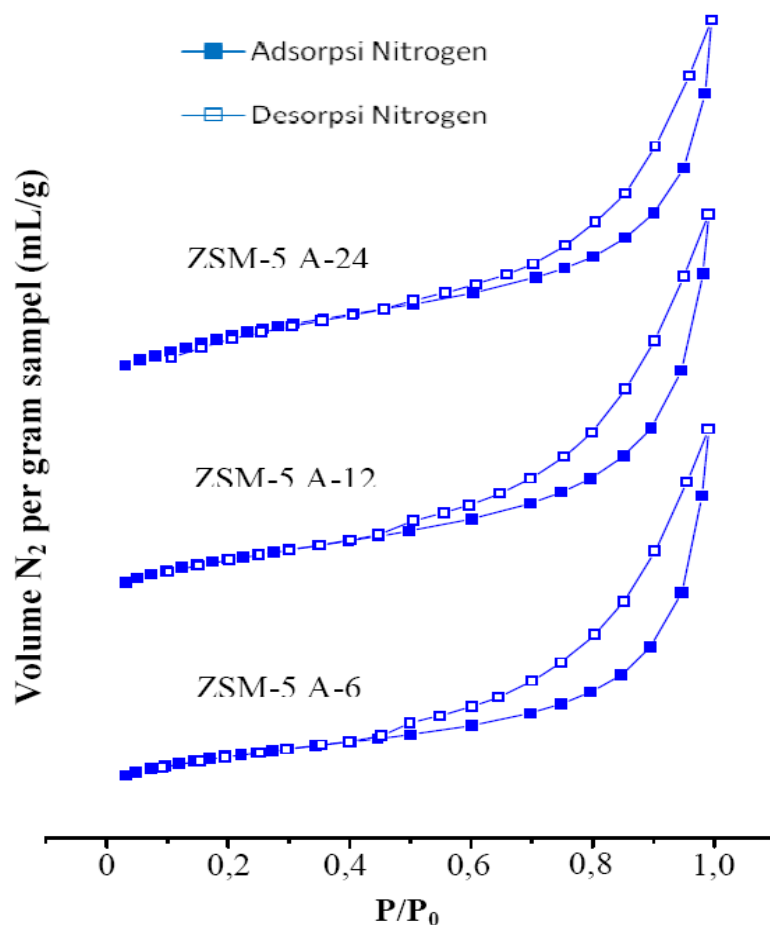
Selain itu, dari Gambar 4 terlihat bahwa *loop* histeresis paling besar pada sampel ZSM-5 A-6. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah adsorbat (N_2) yang tertinggal dalam pori saat desorpsi paling banyak, yang mengindikasikan bahwa jumlah mesopori pada ZSM-5 A-6 paling banyak.

Pembuktian terhadap adanya pori meso pada permukaan padatan dapat dilihat dari data distribusi ukuran pori yang disajikan pada Gambar 5. Berdasarkan Gambar 5, dapat disimpulkan bahwa adanya histeresis pada seluruh sampel ZSM-5 disebabkan adanya pori berukuran meso. Hal ini ditunjukkan oleh grafik distribusi ukuran pori yang terus menunjukkan kenaikan pada diameter pori lebih dari 2 nm (sekitar 3,8 nm), sehingga dapat disimpulkan bahwa katalis ZSM-5 A-6, ZSM-5 A-12, dan ZSM-5 A-24 memiliki pori berukuran meso.

Hasil analisis permukaan dan struktur pori dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen ditunjukkan

pada Tabel 3. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa waktu aging berpengaruh pada porositas. Semakin lama waktu aging maka porositasnya semakin kecil. Goncalves (2008) menjelaskan pengaruh waktu aging dalam sintesis ZSM-5 bahwa suatu peningkatan waktu aging akan menghasilkan suatu perubahan yang cepat dari aluminosilikat

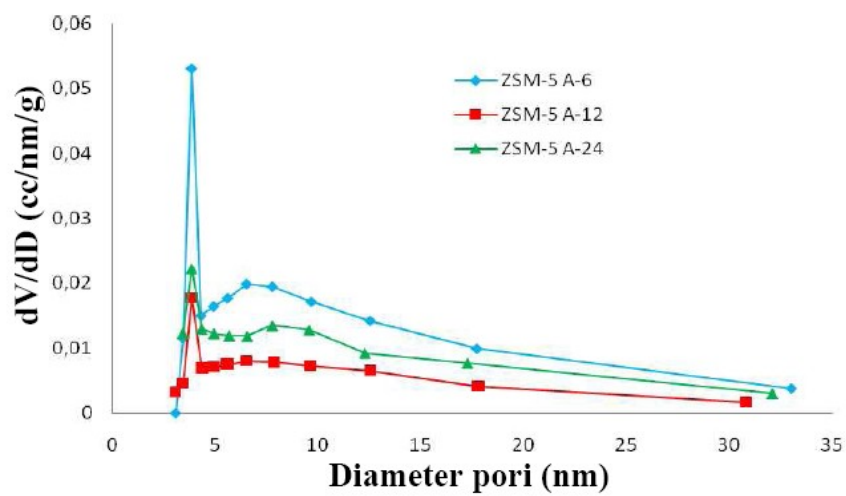
mesopori menjadi ZSM-5, hal ini mengindikasikan bahwa waktu aging gel yang lebih lama meningkatkan jumlah prekursor ZSM-5 yang terbentuk sehingga porositasnya berkurang. Waktu aging tidak memberikan pengaruh pada ukuran diameter pori. Ukuran diameter pori dipengaruhi oleh ukuran templat yang digunakan dalam sintesis.



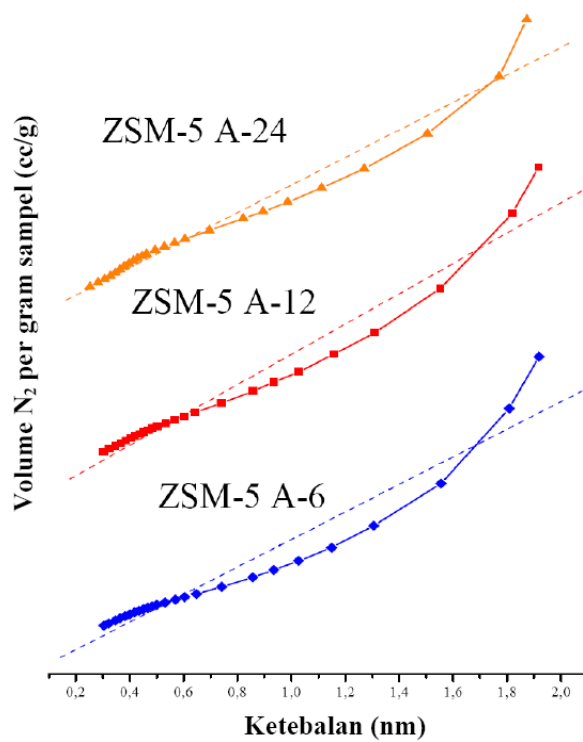
Gambar 4. Grafik isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari ZSM-5 dengan variasi waktu *aging* 6, 12, dan 24 jam.

Tabel 3. Hasil analisis permukaan dan pori sampel ZSM-5 (*Aging* 6, 12, dan 24 jam).

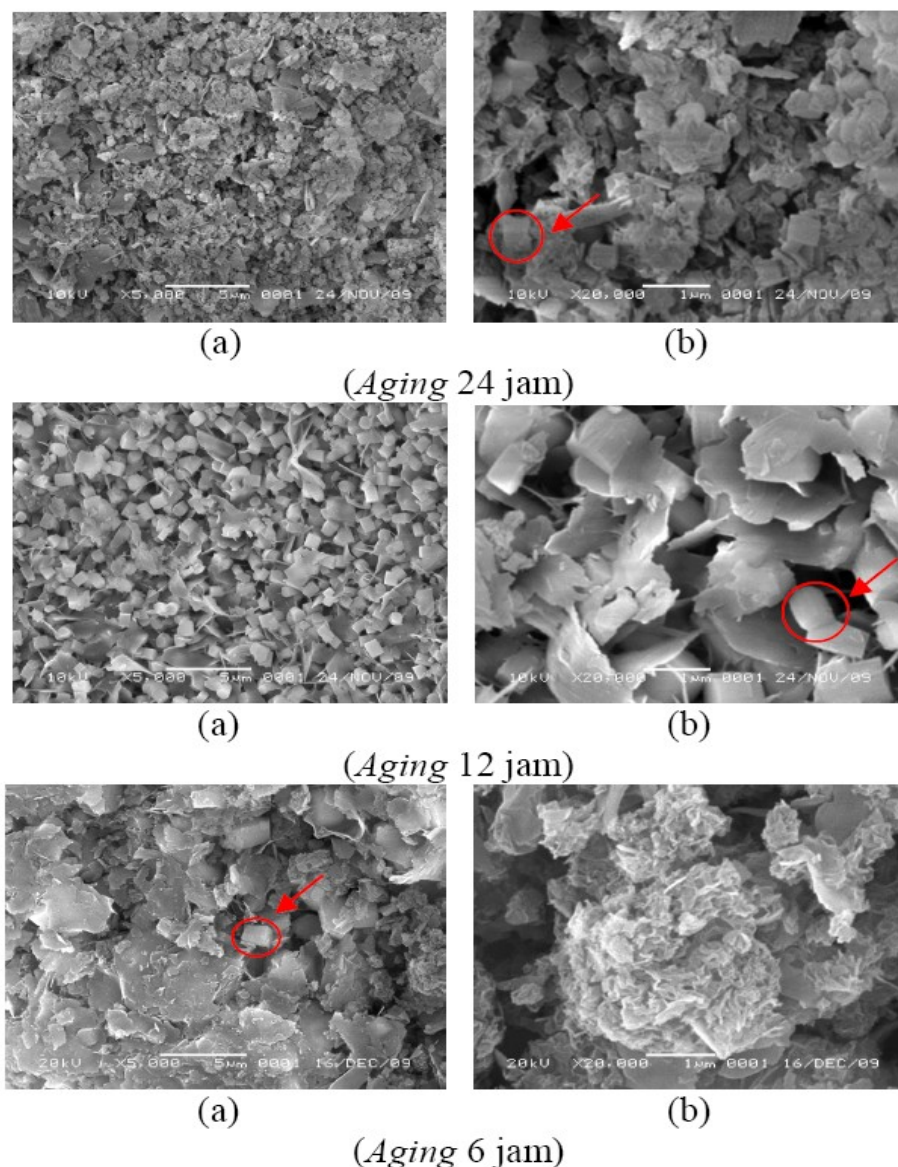
Sampel	S (BET) (m^2/g)	V Meso (BJH) (cc/g)	Diameter Pori (BJH, nm)	Porositas (%)	Diameter Pori (nm)	Luas area meso (m^2/g)	Luas area mikro (m^2/g)
ZSM-5 A-6	273	0,35	3,83	72,57	0,07	208,48	64,50
ZSM-5 A-12	142	0,15	3,84	70,36	0,06	90,53	51,27
ZSM-5 A-24	303	0,25	3,84	61,82	0,05	156,65	146,38



Gambar 5. Distribusi ukuran pori sampel katalis ZSM-5 aging 6,12, dan 24 jam.



Gambar 6. Grafik t-plot untuk semua sampel ZSM-5 (aging 6, 12, dan 24 jam).



Gambar 7. Morfologi SEM ZSM-5 mesopori dengan variasi waktu aging (a) Perbesaran 5000 kali dan (b) Perbesaran 20000 kali.

Evaluasi distribusi ukuran pori pada daerah mikropori dibutuhkan untuk membuktikan adanya mikropori pada suatu katalis yang memiliki grafik isoterm tipe IV. Salah satu metode yang digunakan untuk analisa permukaan mikropori adalah t-plot. Metode ini didasarkan pada perbandingan data adsorpsi isoterm dari sampel berpori dan sampel nonpori (isoterm acuan = tipe II) (Storck *et al.* 1998). Gambar 6 merupakan grafik t-plot untuk semua sampel. Dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa semua sampel ZSM-5 yang di-aging selama 6, 12, dan 24 jam memiliki pola

yang sama. Garis horisontal dari garis linier mengindikasikan adanya mikropori, sedangkan garis vertikal menunjukkan adanya mesopori (Storck *et al.* 1998). Berdasarkan grafik t-plot tersebut dapat disimpulkan bahwa semua sampel ZSM-5 memiliki pori yang tidak seragam karena mengandung pori yang berukuran mikro (< 2 nm) dan meso (2-50 nm).

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Gambar 7 adalah morfologi dari sampel ZSM-5 dengan variasi waktu *aging* 6, 12, dan 24 jam. Dapat dilihat dari Gambar 7 bahwa sampel

pada *aging* 12 jam memiliki partikel yang lebih seragam dibandingkan dengan sampel pada waktu *aging* 6 dan 24 jam. Selain itu, dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa ukuran partikel semakin besar dengan adanya pengurangan waktu *aging*. Waktu *aging* yang semakin lama mengakibatkan ukuran partikel yang semakin kecil karena inti ZSM-5 yang terbentuk semakin banyak sehingga pada saat kristalisasi, inti tersebut menjadi kristal yang ukurannya kecil tetapi jumlahnya banyak. Salah satu ukuran partikel dari tiap-tiap sampel yang ditandai dengan lingkaran berwarna merah adalah $1,25 \times 0,85 \times 1 \mu\text{m}$ (*Aging* 6 jam), $1,2 \times 0,75 \times 0,65 \mu\text{m}$ (*Aging* 12 jam), dan $1 \times 0,85 \times 0,5 \mu\text{m}$ (*Aging* 24 jam).

Hasil analisa SEM mendukung data analisa XRD. Pada analisa XRD dikatakan bahwa ZSM-5 A-6 merupakan sampel yang paling rendah kristalinitasnya dibandingkan dengan ZSM-5 A-12 dan ZSM-5 A-24. Fasa amorf dari ZSM-5 A-6 dibuktikan dari gambar SEM. Pada gambar tersebut terlihat bahwa partikel yang terbentuk tidak seragam baik bentuk maupun ukurannya. Bentuk yang paling banyak pada ZSM-5 A-6 adalah lembaran. Banyaknya fasa amorf diakibatkan dari mesopori yang terbentuk. Berdasarkan data adsorpsi-desorpsi nitrogen, ZSM-5 A-6 memiliki mesopori yang paling banyak sehingga fasa amorf yang terbentuk juga semakin banyak.

KESIMPULAN

ZSM-5 mesopori berhasil disintesis dari TEOS sebagai sumber silika, natrium aluminat sebagai sumber aluminium, TPAOH sebagai templat pengarah struktur ZSM-5 MFI, dan CTABr sebagai templat mesopori pada waktu *aging* 6, 12, dan 24 jam. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa ZSM-5 yang disintesis memiliki pori berukuran mesopori yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada area 2θ kurang dari 5° . Selain itu kristalinitas ZSM-5 mesopori semakin menurun dengan berkurangnya waktu *aging* yang terlihat dari penurunan intensitas. Hal ini juga didukung oleh data hasil karakterisasi spektroskopi inframerah. Berdasarkan data adsorpsi-desorpsi nitrogen, semua sampel memiliki ukuran pori sekitar 3,8 nm, sedangkan porositas ZSM-5 mesopori berkurang dengan meningkatnya waktu *aging*. ZSM-5 mesopori dengan

porositas terbesar dihasilkan pada waktu *aging* 6 jam yaitu sebesar 72,57 %. Selain itu, berdasarkan analisa SEM, waktu *aging* juga berpengaruh pada ukuran partikel, semakin lama waktu *aging* maka ukuran partikelnya semakin kecil.

Ucapan terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada ITS yang membiayai melalui DIPa ITS 2009/2010.

DAFTAR PUSTAKA

- Adamson AW. 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Choi J, Kim J, Yoo KS & Lee TG. 2008, Synthesis of mesoporous $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite granules with different sol composition and calcination temperature, *Powder Technology*. **181**: 83-88.
- Cundy CS & Cox PA. 2003, The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time, *Chemical Review*. **103**:663-702.
- Cundy CS & Cox PA. 2005. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. **82**: 1-78.
- Goncalves ML, Dimitrov LD, Jorda MH, Wallau M, & Urquieta-Gonzalez EA. 2008. Synthesis of Mesoporous ZSM-5 by Crystallization of Aged Gels in the Presence of Cetyltrimethylammonium Cations. *Catalysis Today*. **133-135**:69-79.
- Gontier S & Tuel A. 1996. Synthesis of Titanium Silicalite-1 Using Amorphous SiO_2 as Silicon Source. *Zeolites*. **16**:184-195.
- Gregg SJ & Sing KSW. 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Edition, London: Academic Press.
- Haber J, Block JH & Delmon B. 1995. Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization, *Pure and Applied Chemistry*. **67**:1257-1306.
- Huang L, Guo W, Deng P, Xue Z & Li Q. 2000. Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites, *Journal of Physical Chemistry*. **104** (13):2817-2823.
- Ismail AA, Mohaned RM, Fouad OA & Ibrahim IA. 2006, Synthesis of Nanosized ZSM-5 Using Different Alumina Sources. *Crystal Research Technology*. **41**:145.
- Jacobs PA & Martens JA. 1991. Introduction to Zeolite Science and Practice. Study Surface Science and Catalysis. edited by Van Bekkum, H, Flanigen EM. Jansen, Elsevier JC. Amsterdam. **58**: 445-493.

- Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC & Beck JS. 1992. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by A Liquid-crystal Template Mechanism. *Nature*. **359**:710-712.
- Kirschhock CEA, Ravishankar R, Verspeurt F, Grobet PJ, Jacobs PA & Martens JA. 1999. Identification of Precursor Species in the Formation of MFI Zeolite in the TPAOH-TEOS-H₂O System. *Journal of Physical Chemistry*. **103**:4965-4971.
- Liu Y, Zhang W & Pinnavaia TJ. 2000. Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds. *Journal American Chemical Society*. **122**(36):8791-8792.
- Liu Y, Zhang W & Pinnavaia TJ. 2001. Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds. *Angewandte Chemie*. **113**(7):1295-1298.
- Pérez PJ, Díaz I & Agúndez J. 2005. Strategies for Ordering the Network of Mesoporous Materials. *CR. Chimie* **8**:569-578.
- Smitha S, Shajesh P, Aravind PR, Rajesh KS, Pillai PK & Warriar KGK. 2006. Effect of Aging Time and Concentration of Aging Solution on the Porosity Characteristics of Subcritically Dried Silica Aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*. **91**:286-292.
- Storck S, Bretinger H & Maier WF. 1998. Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-size Analysis. *Applied Catalysis A: General*. **174**:137-146.
- Wang H, Holmberg B & Yan Y. 2003. Direct Synthesis of Template-free Zeolite Nanocrystals within In-situ Thermoreversible Polymer Hydrogels. *Journal of American Chemical Society*. **125**:9928-9929.
- Wang XS, Guo XW & Li G. 2002. Synthesis of Titanium Silicalite (TS-1) from the TPABr System and Its Catalytic Properties for Epoxidation of Propylene. *Catalysis Today*. **74**:65-75.
- Zhu H, Liu Z, Kong D, Wang Y, Yuan X & Xie Z. 2009. Synthesis of ZSM-5 with Intracrystal or Intercrystal Mesopores by Polyvinyl Butyral Templating Method. *Journal of Colloid and Interface Science*. **331**: 432-438.